



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 005 072 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
31.05.2000 Patentblatt 2000/22

(51) Int. Cl. 7: **H01L 21/306**

(21) Anmeldenummer: 99120902.4

(22) Anmeldetag: 28.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.11.1998 DE 19853486

(71) Anmelder:

Wacker Siltronic  
Gesellschaft für Halbleitermaterialien  
Aktiengesellschaft  
84489 Burghausen (DE)

(72) Erfinder:

- Brunner, Roland  
84367 Reut (DE)
- Schwenk, Helmut, Dr.  
84489 Burghausen (DE)
- Zach, Johann  
84347 Pfarrkirchen (DE)

(74) Vertreter:

Rimböck, Karl-Heinz, Dr. et al  
c/o Wacker-Chemie GmbH  
Zentralabteilung PML  
Hans-Seidel-Platz 4  
81737 München (DE)

(54) **Verfahren zur nasschemischen Behandlung von Halbleiterscheiben**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur naßchemischen Behandlung von Halbleiterscheiben, bei dem die Halbleiterscheiben mit Behandlungsflüssigkeiten behandelt werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheiben zuerst mit einer wässerigen HF-Lösung, anschließend mit einer wässerigen O<sub>3</sub>-Lösung und schließlich mit Wasser oder einer wässerigen HCl-Lösung behandelt werden, wobei diese Behandlungen eine Behandlungsfolge bilden.

EP 1 005 072 A1

**BEST AVAILABLE COPY**

## Beschreibung

**[0001]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur naßchemischen Behandlung von Halbleiterscheiben, bei dem die Halbleiterscheiben mit Behandlungsflüssigkeiten behandelt werden, insbesondere ein Verfahren zum Reinigen von Halbleiterscheiben aus Silicium.

**[0002]** Ein Verfahren dieser Gattung ist beispielsweise von M.Meuris et al. in Solid State Technology, July 1995, p. 109 beschrieben worden.

**[0003]** Durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, mit dem Halbleiterscheiben besonders effektiv von metallischen Verunreinigungen und Partikeln befreit werden können.

**[0004]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur naßchemischen Behandlung von Halbleiterscheiben, bei dem die Halbleiterscheiben mit Behandlungsflüssigkeiten behandelt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Halbleiterscheiben zuerst mit einer wässrigen HF-Lösung, anschließend mit einer wässrigen O<sub>3</sub>-Lösung und schließlich mit Wasser oder einer wässrigen HCl-Lösung behandelt werden, wobei diese Behandlungen eine Behandlungsfolge bilden.

**[0005]** Es hat sich herausgestellt, daß die Aufgabe durch diese Behandlungsfolge, die nicht durch Spülen mit Wasser oder einer anderen Behandlungsflüssigkeit unterbrochen werden darf und ausschließlich bei einem pH-Wert durchgeführt wird, der kleiner als pH 7 ist, gelöst wird. Die erfindungsgemäße Behandlung mit den angegebenen Behandlungsflüssigkeiten erfolgt in Behandlungsbädern, wobei es bevorzugt ist, die Behandlungsflüssigkeit umzuwälzen, das heißt, sie dem entsprechenden Behandlungsbad teilweise zu entnehmen und sie diesem gefiltert wieder zuzuführen. Auf diese Weise werden Aufwendungen für die benötigten Chemikalien und für deionisiertes Wasser gespart. Das Zuführen von frischem Wasser oder anderen Flüssigkeiten in die Behandlungsbäder ist zu unterlassen, da beim Öffnen von Ventilen Druckstöße hervorgerufen werden und Partikel in die Bäder eingetragen werden können. Die erfindungsgemäße Behandlung unterscheidet sich deshalb von einer Spülbehandlung, bei der kontinuierlich oder in Abständen frische Behandlungsflüssigkeit zugeführt wird.

**[0006]** Die Behandlungen bestehend aus der Behandlung der Halbleiterscheiben zuerst in einem Bad mit einer wässrigen HF-Lösung, anschließend in einem Bad mit einer wässrigen O<sub>3</sub>-Lösung und schließlich in einem Bad mit Wasser oder einer wässrigen HCl-Lösung bilden eine Behandlungsfolge B<sub>2</sub>, der eine Behandlung B<sub>1</sub> der Halbleiterscheiben in einem Bad mit einer wässrigen SC1-Lösung vorangestellt sein kann. Bevorzugt ist eine SC1-Lösung, die NH<sub>4</sub>OH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder TMAH (= Tetramethylammoniumhydroxid) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthält. Der Behandlungsfolge B<sub>2</sub> kann auch eine Trocknungsbehandlung B<sub>3</sub> der Halbleiterscheiben nachgeschaltet sein. Die Trocknungsbehandlung wird vorzugsweise nach dem Schleuder-, Heißwasser-, Isopropanol- oder Marangoni-Prinzip durchgeführt.

**[0007]** Besonders bevorzugt ist, die Reihenfolge der Behandlung der Halbleiterscheiben gemäß dem Term  $m \cdot (B_1 + B_2) + B_3$  zu gestalten, wobei m eine natürliche Zahl ist und die Behandlung B<sub>1</sub> und die Behandlungsfolge B<sub>2</sub> nacheinander durchgeführt werden und dies m-fach ausgeführt wird, bevor die Trocknungsbehandlung B<sub>3</sub> erfolgt.

**[0008]** Die in der Behandlungsfolge B<sub>2</sub> eingesetzte wässrige HF-Lösung enthält HF vorzugsweise in einer Konzentration von 0,001 bis 2 Gew.-% und gegebenenfalls HCl in einer Konzentration von bis zu 2 Gew.-% und gegebenenfalls ein Tensid. Ein Gemisch aus Alkylbenzolsulfonat und Fettaminpolyglykolether in einer Konzentration von 0,001 bis 2 Gew.-% ist als Tensid-Zusatz besonders bevorzugt. Die in der Behandlungsfolge B<sub>2</sub> eingesetzte wässrige O<sub>3</sub>-Lösung enthält O<sub>3</sub> vorzugsweise in einer Konzentration von 1 bis 30 ppm und gegebenenfalls HF in einer Konzentration von 0,0001 bis 2 Gew.-% und wird gegebenenfalls mit Megasonicwellen beaufschlagt. Die in der Behandlungsfolge B<sub>2</sub> zuletzt eingesetzte Flüssigkeit ist Wasser oder eine wässrige HCl-Lösung, die HCl vorzugsweise in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-% enthält. Die Flüssigkeit kann gegebenenfalls O<sub>3</sub> enthalten und gegebenenfalls mit Megasonicwellen beaufschlagt sein. Die Temperatur des Bads liegt vorzugsweise bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 80 °C.

**[0009]** Die nachfolgende Gegenüberstellung eines Beispiels mit Vergleichsbeispielen zeigt die vorteilhafte Wirkung der Erfindung auf.

**[0010]** Die Tabelle enthält die Ergebnisse (3-Sigma-Werte) von üblichen Zählungen von Partikeln bestimmter Größe (LPD=light point defects), die an jeweils 20 polierten Halbleiterscheiben nach einer naßchemischen Behandlungsfolge und einer für alle Halbleiterscheiben gleichartigen Trocknung durchgeführt wurden.

**[0011]** Das Beispiel (B) umfaßte die Behandlungsfolge: HF-Bad, deionisiertes Wasser/Ozon-Bad, HCl-Bad mit Megasonic-Beaufschlagung. Das Vergleichsbeispiel 1 (V1) umfaßte die Behandlungsfolge: HF-Bad, deionisiertes Wasser/Ozon-Bad, Spülung mit deionisiertem Wasser außerhalb des Bads.

Das Vergleichsbeispiel 2 (V2) umfaßte die Behandlungsfolge: HF-Bad, deionisiertes Wasser/Ozon-Bad mit anschließender Spülung mit deionisiertem Wasser im Bad und Megasonic-Beaufschlagung.

LPD ( $\mu\text{m}$ )	>0.3	>0.2	>0.16	>0.12
	Anzahl	Anzahl	Anzahl	Anzahl
B	3	7	30	480
V1	4	13	50	550
V2	10	50	140	550

### Patentansprüche

1. Verfahren zur naßchemischen Behandlung von Halbleiterscheiben, bei dem die Halbleiterscheiben mit Behandlungsflüssigkeiten behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheiben zuerst mit einer wässrigen HF-Lösung, anschließend mit einer wässrigen  $\text{O}_3$ -Lösung und schließlich mit Wasser oder einer wässrigen HCl-Lösung behandelt werden, wobei diese Behandlungen eine Behandlungsfolge  $B_2$  bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Behandlungsfolge  $B_2$  eine Behandlung  $B_1$  der Halbleiterscheiben mit einer wässrigen SC1-Lösung vorangestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Behandlungsfolge  $B_2$  eine Trocknungsbehandlung  $B_3$  der Halbleiterscheiben nachgeschaltet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reihenfolge der Behandlung der Halbleiterscheiben gemäß dem Term  $m \cdot (B_1 + B_2) + B_3$  erfolgt, wobei  $m$  eine natürliche Zahl ist und die Behandlung  $B_1$  und die Behandlungsfolge  $B_2$  nacheinander durchgeführt werden und dies  $m$ -fach ausgeführt wird, bevor die Trocknungsbehandlung  $B_3$  erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige HF-Lösung HF in einer Konzentration von 0,001 bis 2 Gew.-% und gegebenenfalls HCl in einer Konzentration von bis zu 2 Gew.-% und gegebenenfalls ein Tensid enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige  $\text{O}_3$ -Lösung  $\text{O}_3$  in einer Konzentration von 1 bis 30 ppm enthält und gegebenenfalls mit Megasonicwellen beaufschlagt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Behandlungsfolge  $B_2$  zuletzt eingesetzte Behandlungsflüssigkeit Ozon enthält und gegebenenfalls mit Megasonicwellen beaufschlagt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknungsbehandlung nach dem Schleuder-, Heißwasser-, Isopropanol- oder Marangoni-Prinzip durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige SC1-Lösung  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder TMAH (= Tetramethylammoniumhydroxid) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß jede Behandlung mit einer Behandlungsflüssigkeit in einem Bad durchgeführt wird.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 0902

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 731 498 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 11. September 1996 (1996-09-11) * Spalte 5, Zeile 5 - Spalte 6, Zeile 2; Ansprüche 5-10 *	1,3,5,6,10	H01L21/306
X	EP 0 859 404 A (MITSUBISHI MATERIAL SILICON ;MITSUBISHI MATERIALS CORP (JP)) 19. August 1998 (1998-08-19) * Seite 5, Zeile 45 - Zeile 53 * * Seite 14, Zeile 25 - Zeile 40 * * Ansprüche 8-13 *	1	
A	---	2,4-7,10	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 06, 28. Juni 1996 (1996-06-28) & JP 08 031837 A (MITSUBISHI MATERIALS SHILICON CORP;OTHERS: 01), 2. Februar 1996 (1996-02-02) * Zusammenfassung *	1,2,6,9,10	
D,A	MEURIS M ET AL: "THE IMEC CLEAN: A NEW CONCEPT FOR PARTICLE AND METAL REMOVAL ON SI SURFACES" SOLID STATE TECHNOLOGY,US,COWAN PUBL.CORP. WASHINGTON, Bd. 38, Nr. 7, 1995, Seite 109-110,112,114 XP000523398 ISSN: 0038-111X * Seite 110, Zeile 5 - Zeile 44 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) H01L
A	EP 0 731 495 A (ASTEC HALBLEITERTECHNOLOGIE GM) 11. September 1996 (1996-09-11) * Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 32 *	1,5,6,10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 6. Dezember 1999	Prüfer Le Meur, M-A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 0902

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	EP 0 844 650 A (MEMC ELECTRONIC MATERIALS) 27. Mai 1998 (1998-05-27) * Spalte 8, Zeile 54 - Spalte 9, Zeile 45 *	1,3-10	
A	US 5 803 980 A (PARK JIN-GOO ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) * Zusammenfassung; Abbildung 3 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort BERLIN			Abschlussdatum der Recherche 6. Dezember 1999
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			Prüfer Le Meur, M-A T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

BEST AVAILABLE COPY

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 0902

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0731498 A	11-09-1996	JP 8250460 A	27-09-1996
		CN 1137687 A	11-12-1996
		US 5868855 A	09-02-1999
EP 0859404 A	19-08-1998	JP 10209100 A	07-08-1998
		JP 10209099 A	07-08-1998
		JP 10261607 A	29-09-1998
JP 08031837 A	02-02-1996	KEINE	
EP 0731495 A	11-09-1996	KEINE	
EP 0844650 A	27-05-1998	US 5919311 A	06-07-1999
		JP 10154690 A	09-06-1998
		SG 55386 A	21-12-1998
US 5803980 A	08-09-1998	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr 12/82